

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-170519

(43)Date of publication of application : 27.07.1987

(51)Int.Cl.

D01F 8/14

// C08K 5/06

C08K 5/15

C08K 5/41

C08L 67/02

D01F 6/92

(21)Application number : 61-008708

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1986

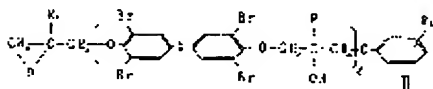
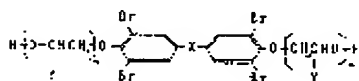
(72)Inventor : OKU AKISUKE
WATANABE NOBORU

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER YARN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled yarn having pilling resistance and flame retardance, by blending a polymer consisting essentially of polyethylene terephthalate with a specific halogenated diol compound and a halogenated glycidyl ether and subjecting the blend to melt spinning.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polyester consisting essentially of polyethylene terephthalate is blended with 0.1W8pts.wt. one or more halogenated diol compounds shown by formula I (X is methylene, isopropylidene or sulfonyl; Y is H or methyl; n is 1W3 integer) and 0.1W8pts.wt. halogenated glycidyl ether compound shown by formula II (R1 is H or methyl; R2 is H or 1W4C alkyl; l is ≥ 1 integer) in 0.3W10pts.wt. total amounts of both the compounds and subjected to melt spinning to give the aimed yarn.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-170519

| ⑪ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬ 公開 昭和62年(1987)7月27日 |
|-------------------------|-------|-----------|-----------------------|
| D 01 F 8/14 | | 6791-4L | |
| // C 08 K 5/06 | K J U | 6845-4J | |
| | K J W | 6845-4J | |
| | K K B | 6845-4J | |
| C 08 L 67/02 | | | |
| D 01 F 6/92 | 3 0 4 | B-6791-4L | 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁) |

⑭ 発明の名称 難燃性ポリエステル繊維及びその製造方法

⑮ 特 願 昭61-8708

⑯ 出 願 昭61(1986)1月17日

⑰ 発 明 者 奥 章 祐 鯖江市水落町4-17-5
⑱ 発 明 者 綿 奈 部 昇 鯖江市上河端町68-2
⑲ 出 願 人 日本エステル株式会社 岡崎市日名北町4番地1
⑳ 代 理 人 弁理士 足立 英一

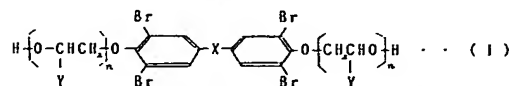
明 細 書

1. 発明の名称

難燃性ポリエステル繊維及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル100重量部に対し、一般式(Ⅰ)

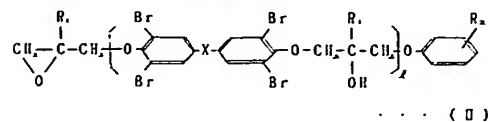


(X: メチレン基, イソプロピリデン基,
スルホニル基,

Y: H 或いはメチル基,

n: 1~3の整数)

で示されるハロゲン化ジオール化合物の少なくとも1種を0.1~8重量部及び一般式(Ⅱ)



(R₁: H 及び/又はC₁H₃基,

R₂: H 或いはC₁~C₄のアルキル基,

X: メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

x: 1以上の整数)

で示されるハロゲン化グリシジルエーテル化合物を0.1~8重量部、且つ該ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを総量として0.3~10重量部含有してなる難燃性ポリエステル繊維。

2) ポリエステルの少なくとも85重量%がポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第1項記載の繊維。

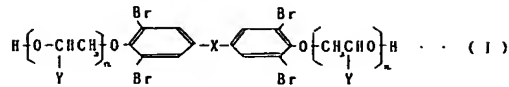
3) ハロゲン化ジオール化合物及びハロゲン化グリシジル化合物のXがイソプロピリデン基である特許請求の範囲第1項記載の繊維。

4) ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを総量として0.5~8重量部を含有する特許請求の範囲第1項記載の繊維。

5) ポリエチレンテレフタレート为主体とするポリエステルを溶融紡糸するに際し、ポリエステル

特開昭62-170519 (2)

100重量部に対し一般式(1)



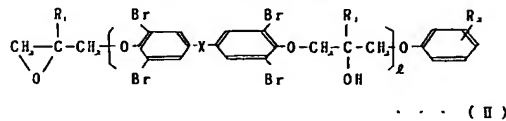
〔X:メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

Y: H 或いはメチル基,

n: 1~3の整数〕

で示されるハロゲン化ジオール化合物の少なくとも1種を0.1~8重量部及び一般式(II)

(R₁: H 及び/又は CH₃ 基R₂: H 或いは C₁~C₄のアルキル基

X:メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

l: 1以上の整数)

で示されるハロゲン化グリシジルエーテル化合物

を0.1~8重量部、且つ該ハロゲン化ジオール化合物と該ハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを総量として0.3~10重量部配合することとを特徴とする難燃性ポリエステル繊維の製造方法。

6) ポリエステルの少なくとも85重量%がポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第5項記載の方法。

7) ハロゲン化ジオール化合物及びハロゲン化グリシジルエーテル化合物のXがイソプロピリデン基である特許請求の範囲第5項記載の方法。

8) ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを総量として0.5~8重量部を含有する特許請求の範囲第5項記載の方法。

9) 配合を静止混練素子を用いて急速混練により行なう特許請求の範囲第5項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は難燃性ポリエステル繊維及びその製造方法に関するもので、詳しくは抗ビル性及び難燃性を有するポリエステル繊維及びその製造方法に

関する。

(従来の技術)

ポリエステルは繊維、フィルム、プラスチックに広く工業的に利用されているが、燃焼し易い欠点を有しており、最近の防災法規制の動きにともない難燃化が強く望まれている。

ポリエステルの難燃化は従来より種々検討されているが、難燃性能と製造条件及び一般品質とのバランスのとれた方法は未だ確立されていない。

耐久性のある難燃化方法としてハロゲン化合物、リン化合物、含リンハロゲン化合物をポリエステルに共重合する方法及び添加混合する方法がある。

ハロゲン化合物を共重合させる方法としては特開昭49-54494号公報に開示されている。得られた共重合物の熱安定性改良の為にリン化合物等を添加する方法として特開昭50-82160号公報、特開昭50-78646号公報、特開昭50-67354、特開昭50-34395号公報等に記載された改良技術が知られている。

又、添加混合方法としては特公昭52-249

43号公報記載の如く含ハロゲンリン化合物を配合する方法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

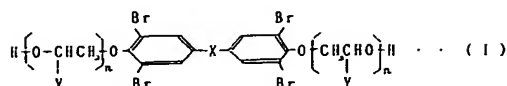
ポリエステルの難燃化に際しハロゲン化合物を共重合させた場合、得られた難燃性ポリエステルの熱的安定性が著しく低下し成型時の熱で着色及び製造トラブルを惹起せしめ、又添加混合方法では単なる練込の為、ドライクリーニング等の溶剤処理で脱落があり、効果の持続性に難点があるが、本発明者等は製造時に熱分解等のトラブルがなく、容易に簡単な難燃性ポリエステルの製造方法及び該方法で得られた難燃ポリエステルの効果の持続性向上について鋭意検討を行なった結果本発明を完成したものである。

本発明の目的は耐久性のある難燃性ポリエステルを提供するにある。他の目的は該ポリエステルの工業的に均一に安価にしかも容易に製造する方法を提供することである。更に他の目的は抗ビル性及び難燃性を有する繊維として衣料用途に供し得る難燃性ポリエステルを提供するものである。

特開昭62-170519 (3)

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明はポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル100重量部に対し、一般式(Ⅰ)



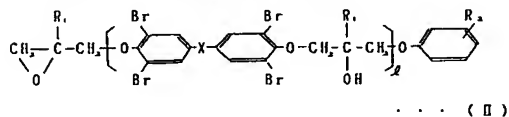
(X: メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

Y: H 或いはメチル基,

n: 1 ~ 3 の整数)

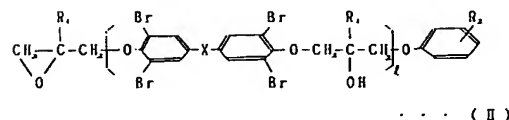
で示されるハロゲン化ジオール化合物の少なくとも1種を0.1 ~ 8重量部及び一般式(Ⅱ)



(R₁: H 及び/又は CH₃ 基

R₂: H 或いは C₁ ~ C₄ のアルキル基

X: メチレン基, イソプロピリデン基,



(R₁: H 及び/又は CH₃ 基

R₂: H 或いは C₁ ~ C₄ のアルキル基

X: メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

i: 1 以上の整数)

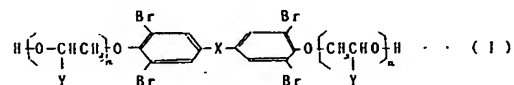
で示されるハロゲン化グリシジルエーテル化合物を0.1 ~ 8重量部、且つ該ハロゲン化ジオール化合物とを総量として0.3 ~ 10重量部をポリエチレンテレフタレートに配合することを特徴とする。

本発明に適用されるポリアルキレンテレフタレートは好ましくは少なくとも85重量%がポリアルキレンテレフタレートよりなるものであり、テレフタル酸以外のジカルボン酸としてイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、トリメリット酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族

スルホニル基,

i: 1 以上の整数)

で示されるハロゲン化グリシジルエーテル化合物を0.1 ~ 8重量部、且つ該ハロゲン化ジオール化合物と該ハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを総量として0.3 ~ 10重量部含有してなる難燃性ポリエステル繊維であり、本発明方法はポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルを溶融紡糸するに際し、ポリエステル100重量部に対し一般式(Ⅰ)



(X: メチレン基, イソプロピリデン基,

スルホニル基,

Y: H 或いはメチル基,

n: 1 ~ 3 の整数)

で示されるハロゲン化ジオール化合物の少なくとも1種を0.1 ~ 8重量部及び一般式(Ⅱ)

カルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はエチレングリコール、ブチレングリコール以外のグリコールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類を1種又は2種以上を共重合してもよいが、特にポリエチレンテレフタレートが好適である。

本発明に適用されるポリエステルの数平均分子量としては18,000 ~ 22,000が好ましい。

本発明に適用されるハロゲン化ジオール化合物は前記一般式(Ⅰ)で示されるものであり、Xはメチレン基、イソプロピリデン基、スルホニル基のいずれでも可能だが、イソプロピリデン基が好ましい。又、化合物の耐熱性向上の為にイソプロピリデン基のものと、スルホニル基のものの両者を混合使用することも可能である。又、式中Yは

特開昭62-170519 (4)

H 或いはメチル基であるが、耐熱性の点から H が好ましく、n はポリエステルとの反応性の関係から 1 が特に好ましい。更に含ハロゲン化合物の水酸基価は 200 以下が好ましい。

ハロゲン化ジオール化合物と共にポリエステルに配合するハロゲン化グリシジルエーテル化合物は前記一般式 (II) で示されるものであり、R₁は H 及び/又はメチル基が適用され、特に耐熱性、汎用性から H が好適である。R₂は H 或いは C₁~C₄ のアルキル基が適用されるが、R₁と同様に耐熱性、汎用性からメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、特にイソブチル基が好ましい。X はメチレン基、イソプロピリデン基、スルホニル基のいずれでも可能だが、イソプロピリデン基が好ましい。又化合物の耐熱性向上の為にイソプロピリデン基のものと、スルホニル基のものの両者を混合使用することも可能である。更に 1 は 1 以上の整数が適用されるが、1~8 が好ましく、特に 1~6 が好適である。

前記ハロゲン化グリシジルエーテル化合物は具

体的には少なくとも 1 種の含ハロゲン芳香族ビスヒドロキシ誘導体のジグリシジルエーテルを少なくとも 1 種のモノ官能性化合物で開環させることにより製造される。芳香族ビスヒドロキシ誘導体としてはビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ブロム化ビスフェノール類、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加したビスフェノール類、ビス-(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびビス-(β-ヒドロキシエチル)イソフタレート等のハロゲン化合物が挙げられる。

又、前記モノ官能性化合物としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アミノアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、又は例えばフェノール、2-メチルフェノール、3-メチルフェノール、4-メチルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェ

ノール、4-エチルフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、2-n-ブチルフェノール、3-n-ブチルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-メチル-2-tert-ブチルフェノール、4-tert-アミルフェノール、6-n-アミルフェノール、4-メチル-2-tert-アミルフェノール、2, 5-ジメチル-4-tert-ブチルフェノール、4-エチル-2-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ジイソブチルフェノール、3-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、3-メチル-4-ジイソブチルフェノール、2, 3-ジメチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、3-エチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2, 6-ジ-tert-アミルフェノ

ール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノールが挙げられ、特に tert-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、n-ブチルフェノールが好ましい。他のモノ官能性化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、メタクレゾールグリシジルエーテル、tert-ブチルフェノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

ハロゲン化合物はポリエステル 100 重量部に対し 0.1~8 重量部、好ましくは 0.2~6 重量部、特に 0.5~5 重量部配合し、ハロゲン化グリシジルエーテルはポリエステル 100 重量部に対して 0.1~8 重量部、好ましくは 0.2~6 重量部、特に 0.5~5 重量部配合するが、ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物との総量はポリポリエステル 100 重量部に対し 0.3~10 重量部、好ましくは 0.5~8 重量部、特に 1~5 重量部である。

ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテルの総量が上記の範囲より少ない場合

特開昭62-170519 (5)

は難燃性の効果の点で不十分な場合があり、又それを上廻ると紡糸時の単糸切等の製造上のトラブルが発生しやすくなる傾向を示す。

又本発明に適用する化合物に市販の染料、螢光増白剤、脱消剤、光沢付与剤、発泡剤、制電性付与剤、熱及び光安定剤等を添加することも可能である。

本発明のポリエステルにハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物を添加する方法としては、例えばチップ化の際にスタティックミキサーを利用して混合したり、又はチップ状態で攪拌混合したりすることも可能であるが、連続化等の製造上のスケールメリットを享受するためには紡糸時に添加するのがよい。紡糸はチップ紡糸でも可能であるが、品質の均一性から直紡が望ましい。紡糸時に添加するには、例えばポリマー導入管出の通常重合度のポリエステルに会合部を設けて、ブランジャーポンプ或いはギャボンポンプで計量されたハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを混合状

態で注入する。

会合部以降のポリマー流路は、例えば第一混練部－ギャボンポンプ－第二混練部－スピンビーム（第3混練部）－紡糸バックの順にとり、混練部の許容圧力損失を出来るだけ大きくし、使用する公知の静止混練素子の数を多くすることができる。静止混練素子としてはスタティックミキサー（ケーニックス社製）、R O S S - L S G ミキサー（特殊機化工社製）、S M ミキサー（ズルサー社製）、B K M ミキサー（ズルサー社製）等がある。会合部、第一混練部、ギャボンポンプはギャボンポンプ接合用のウエアプレート内に組み込み、添加剤の計量精度をあげ、装置をコンパクトにすることができる。

ハロゲン化ジオール化合物を単独で使用して、難燃性及び抗ビル性に優れた繊維を得ることができるが、製造上のトラブルを伴う。すなわち、粘度若しくは熔融粘度が低く、添加剤の計量吐出が不十分で不均一添加となり混合分散が充分に行なわれないため、紡糸時単糸切が多く、延伸時にもしばしば単糸捲による停台をとまう。

本発明のハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物は、耐熱性が充分であり、粘度は安定で、均一吐出可能で難燃性及び抗ビル性に優れたポリエステル繊維を安定に製造することができる。

（発明の効果）

本発明により得られた難燃ポリエステル繊維は優れた抗ビル性を有し衣料用途に広く用いられるのみならず、詰め綿及び不織布分野に好適に用いられる。

（実施例）

以下本発明を実施例によって説明する。

難燃性能は消防予第69号（昭和57年4月1日）別添第2「防災製品の性能試験基準」（寝具類）に準拠し45'メセナミンバスケット法炭化長（ Δ ）及び45'コイル法接炎回数により評価した。又、抗ビル性は筒燭状態でIC1ビリングテスト（5llrs）により測定した。

実施例1

ポリマー導入管出口に会合部を設け、280℃

に加熱された数平均分子量20000のポリエチレンテレフタレートにテトラブロモビスフェノールAのEO2モル付加体とテトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルをp-s-e-cブチルフェノールで開環したハロゲン化グリシジルエーテル化合物（エポキシ当量2800，融点105℃，Br content 47.8%）とを一定比率の混合状態でギャボンポンプ定量し、ポリエステルに対して2.0重量%添加した。尚、該ハロゲン化ジオール化合物の融点は118℃で水酸基価は178であった。

混合物の迅速反応を計る為に、L/D=1.5のスタティックミキサー（ケーニックス社製）12素子及びBKMミキサー（ズルサー社製）2エレメントをポリマー流路に使用し、更にスピンビーム内にもBKMミキサー5エレメントを使用した。紡糸バックに口金を取り付け、通常の紡糸延伸プロセスで単糸2dの延伸糸を得た。

該延伸糸を51 Δ にカットし、20'Sにリング紡績で紡出し、筒燭後45'コイル法接炎回数及

特開昭62-170519 (6)

びICIピリングテスター (5hrs) で抗ビル性を測定し、第1表に結果を示した。なお、難燃テストは筒編を5回洗濯後実施した。以下空白

第1表

| 含 有 量 (重量%) | | 接炎回数 (回) | 抗ビル性 (級) | 紡糸調子 |
|------------------|-----------------------|-------------|-------------|------|
| ハロゲン化ジ オール化合物 | ハロゲン化グリシジ ルエーテル化合物 | | | |
| 2.0 | 0 | 4 | 4~5 | 不良 |
| 1.8 | 0.2 | 4 | 4~5 | やや不良 |
| 1.6 | 0.4 | 4 | 4 | 良 |
| 1.2 | 0.8 | 4 | 3~4 | 〃 |
| 0.8 | 1.2 | 3 | 4 | 〃 |
| 0.4 | 1.6 | 3 | 3 | 〃 |
| 0.2 | 1.8 | 3 | 3 | 〃 |
| 0 | 2.0 | 3 | 2 | 〃 |

実施例2

実施例1と同様にハロゲン化ジオール化合物／ハロゲン化グリシジルエーテル化合物の比率を6／4にしてポリエステルに対する含有量を0～12重量%の範囲で変化させ、各々3dの延伸糸を得、51mmにカットし、ポリエステル100%で20'Sにリング紡績で紡出し、筒編後45'コイル法接炎回数およびICIピリングテスター (5hrs) で抗ビル性を測定し第2表に示した。尚難燃テストは筒編を5回洗濯後実施した。

以下空白

第2表

| 含有量 (重量%) | 接炎回数 (回) | 抗ビル性 (級) | 紡糸延伸 操業調子 |
|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 0 | 1.6 | 1 | 良 |
| 0.3 | 1.9 | 2 | 〃 |
| 0.5 | 2.5 | 3 | 〃 |
| 2 | 4 | 3~4 | 〃 |
| 3 | 4.5 | 4 | 〃 |
| 5 | 5 | 4~5 | 〃 |
| 8 | 〃 | 5 | 〃 |
| 10 | 〃 | 〃 | やや不良 |
| 12 | 〃 | 〃 | 不良 |

実施例3

直連重方式で重合した数平均分子量21000のポリエチレンテレフタレートポリマーを温度282℃で溶融させ、テトラビスフェノールAおよびテトラビスフェノールSの混合物（重量比1：1）のEO付加体50重量部とテトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルをトーチルフェノールグリシジルエーテルで開環したハロゲン化グリシジルエーテル化合物（エポキシ当量3870、軟化点138℃、臭素含量53.6%）50重量部を溶融混合し、キャボンブで定量し、ポリエステルに対して1.5重量%添加した。尚、これらのハロゲン化ジオール化合物の融点は145℃で、EO付加は93%が2モル付加体であった。

実施例1と同様に、迅速反応を計る為にスタティックミキサーを使用した。

スピンビームに中空ノズルを有するバックを挿入し吐出量900g/min、紡速765m/minで単糸23.6dの未延伸糸を紡糸した。該未延伸

特開昭62-170519 (7)

糸を4.5倍延伸、クリンバーで10回/inchの撓縮を付与し、6d×51mmのポリエステル綿を得た。

上記の綿からふとん中綿を作成し、メセナミン45'バスケット法による難燃試験を行なったところ、炭化長が最大95mm、平均84mmで優れた結果が得られた。

特許出願人 日本エステル株式会社

代理人 弁理士 足立 英一

